

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-263609

(43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-82409

(22)出願日 平成10年(1998) 3月16日

(71)出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 坪井 利行

東京都大田区田園調布本町29番6号 株式  
会社ホリゾン内

(72)発明者 小林 春洋

東京都大田区田園調布本町29番6号 株式  
会社ホリゾン内

(72)発明者 縄巻 健司

東京都大田区田園調布本町29番6号 株式  
会社ホリゾン内

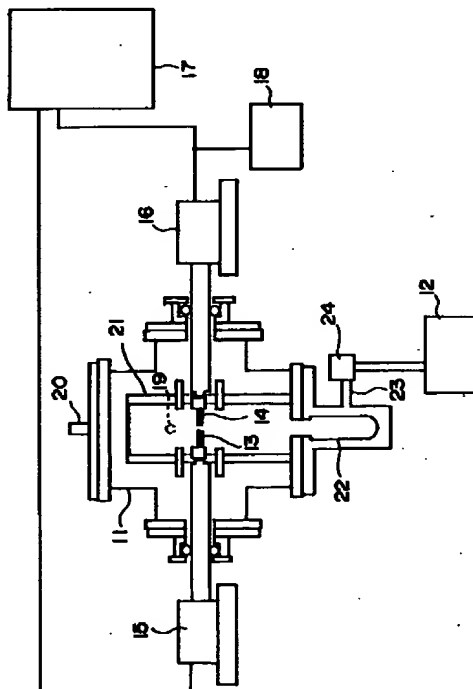
(74)代理人 弁理士 有賀 正光

(54)【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】 安定して単層カーボンナノチューブの生成が可能で、生成効率を向上させた製造方法を提供する。

【解決手段】 真空容器11内をロータリーポンプ12で排気しながら、ガス供給口19よりヘリウムを導入し、希ガス雰囲気を作る。炭素に単一金属が添加された金属添加炭素電極13と、それとは異なる種類の単一金属が添加された金属添加炭素電極14との間に、放電電源装置17を用いて交流アーク放電を実現する。両電極から炭素と金属とが蒸発し、金属は合金化し、触媒として炭素に作用して、単層カーボンナノチューブを生成させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス雰囲気中で、2つの炭素電極間にアーク放電を生じさせ、前記炭素電極を蒸発させることにより単層カーボンナノチューブを含む煤を発生させる単層カーボンナノチューブの製造方法において、前記2つの炭素電極として、一方または両方に合計2種類以上の金属を添加した金属添加炭素電極を用い、当該2つの炭素電極の間に交流電圧を印加して交流アーク放電を生じさせることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 前記2つの炭素電極の一方にのみ金属が添加されており、他方が純粋炭素電極であることを特徴とする請求項1の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 前記2つの炭素電極の両方に金属が添加されており、一方に添加された金属のうち少なくとも1種類の金属が、他方に添加された金属とは異なる種類の金属であることを特徴とする請求項1の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 前記2つの炭素電極の両方に金属が添加されており、一方と他方とに添加された金属が、複数種類の金属を含む同一金属であることを特徴とする請求項1の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 前記2つ炭素電極間に流れる放電電流を制御することにより、前記2つの炭素電極の一方から前記金属が蒸発する速度と他方から前記金属が蒸発する速度との比を変更するようにしたことを特徴とする請求項3または4の単層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 前記2つの炭素電極の一方から他方に放電電流が流れる時間よりも、他方から一方に流れる時間の方が、前記交流電圧の各周期において長くなるように、前記交流電圧を制御するようにしたことを特徴とする請求項2、3、または4の単層カーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、炭素、特に黒鉛、からなる極微小円筒状繊維（外径3nm以下の単円筒構造）、いわゆるカーボンナノチューブが、注目されている。このようなカーボンナノチューブを製造は、従来、次のようにして行われている。

【0003】即ち、従来は、陰極に純粋炭素電極を、陽極に金属添加炭素電極を用い、希ガス、あるいは希ガスと炭化水素の混合ガス雰囲気中で、これらの電極間に直流アーク放電を発生させる。すると、陽極において電極の蒸発が発生する。つまり、陽極から、金属と炭素とが同時に蒸発する。蒸発した炭素は、煤として現出する

が、蒸発した炭素には、蒸発した金属が触媒として働くため、煤の中には、外径がほぼ均一の単層カーボンナノチューブが含まれることになる。

【0004】ここで、上記方法による単層カーボンナノチューブの製造方法において、2種類の金属触媒を、陽極に添加しておくことにより、単層カーボンナノチューブの生成効率が飛躍的に向上することが知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の単層カーボンナノチューブの製造方法では、直流アーク放電を用いているため、電極から蒸発した炭素の多くが、単層カーボンナノチューブを含む煤になることなく、堆積物として陰極に成長してしまい、単層カーボンナノチューブの収率が低いという問題点がある。また、従来の方法では、炭素の蒸発が、一方の電極においてのみ発生し、他方の電極では発生しないので、単層カーボンナノチューブを含む煤の生産量が少ないという問題点もある。

【0006】また、陰極に成長した堆積物は、陰極材料とは異なる電気抵抗を持つ上、形状がいびつになりがちで（陰極中心部分には成長し難い）、また、もろいため、この堆積物の成長により、又この堆積物の脱落により、放電が不安定になるという問題点もある。

【0007】さらに、従来の方法では、複数の金属触媒を利用する場合に、これらの触媒をすべて陽極に添加しなければならないため、電極の作製が困難であるという問題点もある。

【0008】本発明は、安定して単層カーボンナノチューブの生成が可能で、両電極から炭素の蒸発を生じため単層カーボンナノチューブを含む煤の生産量が多い、生成効率を向上させた単層カーボンナノチューブの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ガス雰囲気中で、2つの炭素電極間にアーク放電を生じさせ、前記炭素電極を蒸発させることにより単層カーボンナノチューブを含む煤を発生させる単層カーボンナノチューブの製造方法において、前記2つの炭素電極として、一方または両方に合計2種類以上の金属を添加した金属添加炭素電極を用い、当該2つの炭素電極の間に交流電圧を印加して交流アーク放電を生じさせることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法が得られる。

【0010】前記2つの炭素電極としては、一方に複数の金属を添加した金属添加炭素電極、他方に純粋炭素電極を用いることができる。また、一方に1種類以上の金属を添加した金属添加炭素電極を、他方にそれとは異なる金属を少なくとも1種類含む金属を添加した金属添加炭素電極を用いることもできる。あるいは、一方と他方とに添加された金属が、複数種類の金属を含む同一金属である2つの金属添加炭素電極を用いることもできる。

【0011】また、これら2つ金属添加炭素電極間に流れる放電電流を制御することにより、前記2つの金属添加炭素電極の一方から前記金属が蒸発する速度と他方から前記金属が蒸発する速度との比を変更するようにしてもよい。

【0012】さらにまた、前記交流電圧を、各周期において、前記2つの金属添加炭素電極の一方から他方に放電電流が流れる時間よりも、他方から一方に流れる時間の方が長くなるように制御するようにしてもよい。

【0013】前記金属としては、ニッケルと鉄、または

【0014】また、前記ガスとしては、ヘリウムが利用できる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0016】図1に本発明の第1の実施の形態に使用されるアーク放電装置を示す。このアーク放電装置は、真空容器11と、真空容器11内を真空排気するロータリーポンプ12と、真空容器11内で対向配置された金属添加炭素電極13、14と、これら電極間の距離を変更するための位置制御装置15、16と、電極13、14間に電圧を印可して放電を発生させるとともに、放電電流を制御する放電電源装置17（AC、DC兼用）と、放電電流の波形を観測するためのデジタルオシロスコープ18とを有している。

【0017】真空容器11には、内部へガスを導入するための（図の奥側に設けられた）ガス導入口19と、煤の生成状態を見るための覗き窓20とが設けられている。また、真空容器11の内部には、放電空間を冷却するための冷却管21が設けられるとともに、放電により発生した煤を回収するための煤回収用フィルター22が排気口23の近くに取り付けられている。

【0018】ロータリーポンプ12は、真空バルブ24を介して、真空容器11の排気口23に接続されており、真空容器11内のガスは、煤回収用フィルター22を通過して、排気口より排気される。

【0019】位置制御装置15、16は、それぞれアームを有しており、その先端側を真空容器11内に位置させている。電極13、14は、これらアームの先端に固定されている。位置制御装置15、16は、アームの、少なくともその先端部を図の左右方向に移動させることができ、電極13、14間の距離を変更する。また、位置制御装置15、16は、放電電源装置17と電極13、14との間を電氣的に接続する。

【0020】金属添加炭素電極13、14には、純粋炭素電極とは異なり、主成分である炭素以外に、互いに種類の異なる金属が1種類ずつ添加されている。例えば、電極13にはニッケル（Ni）が添加され、電極14に

は鉄（Fe）が添加されている。あるいは、電極13にはニッケル（Ni）が添加され、電極14には酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）が添加されている。

【0021】次に、図1の装置を用いて、単層カーボンナノチューブを製造する方法について説明する。

【0022】まず、真空容器11内をロータリーポンプ12を用いて排気しながら、ガス導入口19より、真空容器11内にヘリウムガスを導入し、真空容器11内に希ガス雰囲気（2/3気圧程度）を作る。また、冷却管21に冷媒を流して真空容器内を冷却する。

【0023】次に、位置制御装置15、16を用いて金属添加炭素電極13、14を接触させた、さらに、放電電源装置17を用いて金属添加炭素電極13、14間に交流電圧を印加する。それから、位置制御装置を用いて電極13と14とを引き離してアーク放電を発生させる。

【0024】アーク放電によって、各電極13、14からは、金属と炭素とが同時に蒸発する。また、交流電圧を印可するため、實際上、電極13からの金属及び炭素の蒸発と、電極14からの金属及び炭素の蒸発とは、同時に発生しているとみなすことができる。

【0025】2つの電極13、14から蒸発した2種類の金属は、真空容器11内で合金化し、同じく電極13、14から蒸発した炭素に対して触媒として作用し、単層カーボンナノチューブを生成する。

【0026】ここで、各電極13、14から金属が蒸発する速度比は、電流波形を変更することにより制御することができる。電流波形を変更するには、例えば、電極に印可される交流電圧の極性反転のタイミングを調整すればよい。つまり、通常交流電圧では、1/2周期毎に極性反転を行うが、金属の蒸発速度比を変える場合は、非均一なタイミング（例えば、1/3周期と2/3周期）で、くり返し極性反転を行うようにすればよい。このようにすることで、放電電流の1周期あたりの、一方の電極から他方の電極に放電電流が流れる時間を、他方の電極から一方の電極に放電電流が流れる時間よりも長くすることができる。このときの電流波形は、デジタルオシロスコープ18で確認することができる。

【0027】以上のようにして、各電極13、14から金属が蒸発する速度比を変更すると、蒸発した炭素が、単層カーボンナノチューブへと変化する割合が変化する。従って、単層カーボンナノチューブの生成効率が最も高くなるように、金属触媒の組成を調整すればよい。なお、発明者による実験では、完全な交流よりも、ある程度直流に近づけるほうが（一方の電極から他方の電極へ放電電流が流れる時間がある程度長くし、他方の電極から一方の電極へ放電電流が流れる時間がある程度短くしたほうが）、煤中の単層カーボンナノチューブの純度は高くなるようである。また、交流の周波数が、煤中の単層カーボンナノチューブの純度に影響を与える可能性

がある。

【0028】単層カーボンナノチューブを含む煤は、真空容器11内壁（正確には、主として冷却管21の表面、以下チャンパー壁と称する）に現出する。チャンパー壁に現出した煤は、放電終了後、チャンパー壁からこそげ落とされ、煤回収用フィルター22によって回収される。

【0029】本実施の形態では、交流アーク放電を用いるので、直流アーク放電を行った場合のように電極に堆積物が成長しない。これは、従来の方法では、図2

(a)に示すように堆積物として陰極に成長していた炭素も、単層カーボンナノチューブを含む煤として現出していることを意味する。つまり、本実施の形態による方法を用いれば、図2(b)に示すように、電極に陰極堆積物が成長せず、単層カーボンナノチューブを含む煤が、従来よりも大量に得られる。

【0030】また、本実施の形態では、電極に堆積物が成長しないので、長時間にわたり安定した放電が実現できる。

【0031】さらに、本実施の形態では、2種類の金属触媒を用いるうえに、その存在比率を制御できるようにしたことで、単層カーボンナノチューブの高い生成効率を実現できる。

【0032】さらにまた、本実施の形態では、各炭素電極に1種類の金属を添加した金属添加炭素電極しかなくとも、異種の金属添加炭素電極を対極させることで合金化の効果が得られるため、2種類の金属を添加した炭素電極がなければ合金化の効果が得られなかった従来の技術（直流アーク放電）に比べて有利である。

【0033】次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。

【0034】本実施の形態においても、図1のアーク放電装置を用いる。ただし、金属添加炭素電極13、14には、それぞれ同一の金属を添加したものをを用いている。添加される金属は、例えば、電極13、14ともにニッケルと鉄、あるいは、ニッケルと酸化イットリウムが添加される。

【0035】このような電極を用いて、第1の実施の形態と同様の方法で、単層カーボンナノチューブを効率よく生成することができる。本実施の形態による単層カーボンナノチューブの生成効率は、第1の実施の形態による生成効率よりも高く、放電電流の波形を制御することにより、一層生成効率を高めることができる。ここでの、放電電流の波形制御は、たとえば、放電電流が、各周期において、電極13から電極14へ流れる時間よりも、電極14から電極13へ流れる時間の方を長くすることにより行う（陽極時間比を変える）。また、交流周波数が低下させる単層カーボンナノチューブの生成効率に影響を与える可能性がある。

【0036】なお、上記第1及び第2の実施の形態で

は、2種類の金属を用いる場合に付いて説明したが、3種類以上の金属を用いてもよい。この場合、一方の電極に添加する金属と、他方の電極に添加する金属は、共通する金属を一部含んでもよいし、全部共通としてもよい。また、共通する金属を全く含まなくともよい。また、一方の電極に複数の金属を添加した金属添加炭素電極を用い、他方には純粋炭素電極を用いるようにしてもよい。

【0037】また、上記第1及び第2の実施の形態では、ニッケルと鉄、あるいはニッケルとイットリウム（酸化イットリウム）、ニッケルとランタン（酸化ランタン）を用いたが、他の金属、例えば、コバルト、ロジウム、パラジウム、プラチナ、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、及びルテチウム等も、適宜組み合わせ使用することができる。更に、コバルトと硫黄の組み合わせのように、金属以外の元素を加えることもできる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の実施例に付いて説明する。なお、以下の実施例では、東洋炭素株式会社製の直径10mm、長さ75mmの金属添加炭素電極を用いた。また、真空容器内は、He圧500Torrとなるように、Heの流量を500ccm、背圧 $4-6 \times 10^{-3}$ Torrとした。更に、対極させた電極間の距離は、2-3mmとした。

【0039】<実施例1>電極として、Ni添加(3.2wt%)炭素電極と、Fe添加(3.0wt%)炭素電極とを用いた。放電電流は、AC300A(52Hz)、陽極時間比Fe:Ni=5:5(各電極が陽極となる時間の比、この場合は完全な交流)、として、9分間の交流アーク放電を行った。このとき、放電電圧は、34-35Vであった。

【0040】その結果、Fe添加炭素電極は、2.45g、Ni添加炭素電極は、1.56g消費されていた(重量が減少していた)。このことから、Fe添加炭素電極の平均蒸発速度は、0.273g/minであり、Ni添加炭素電極の平均蒸発速度は、0.173g/minであると求められる。

【0041】また、チャンパー壁に付着した煤は、崩れにくく(単層カーボンナノチューブを高率で含む煤は崩れにくくなる(とろろ状、とも呼ばれる状態になる)、その煤(粗単層カーボンナノチューブ)の回収量は、3.30gであった。煤回収率を、回収率=回収した煤の重量/原料消費量、とすると、その回収率は83%(損失率17%)であった。

【0042】このとき得られた煤の透過型電子顕微鏡による顕微鏡写真を図3に示す。なお、この顕微鏡写真は、三重大学工学部、齋藤弥八助教授の協力のもとに撮影されたものである(実施例2以降の写真も同様)。

【0043】なお、本実施例のように、Fe添加炭素電

極とNi添加炭素電極とを対極させた場合には、電極の変形に基づく、蒸発速度の変化が見られるが、電極位置あわせ(軸あわせ)の精度向上と、電流密度の増大により抑えることができると考えられる。

【0044】<実施例2>電極として、Ni添加(3.2wt%)炭素電極と、 $Y_2O_3$ (5.6wt%=Y元素換算値(ICP分析による))添加炭素電極とを用いた。放電電流は、AC250A(52Hz)、陽極時間比 $Y_2O_3:Ni=5:5$ 、という条件で、交流アーク放電を6分間を行った。放電電圧は、35Vから26Vへと時間とともに減少した。この放電電圧の減少は、電極からの蒸発により電極が短くなり、その分抵抗が減ったためと思われる(ただし、放電電圧低下による影響はほとんど無いようである)。

【0045】その結果、 $Y_2O_3$ 添加炭素電極は、6.19g、Ni添加炭素電極は、3.83g消費されていた。従って、 $Y_2O_3$ 添加炭素電極の平均蒸発速度は、1.03g/minであり、Ni添加炭素電極の平均蒸発速度は、0.638g/minである。また、煤の回収量は、6.53g、煤回収率は、65%(損失率35%)であった。

【0046】回収された煤は、崩れやすい煤質であり、透過型顕微鏡による観察で、チャンバー煤からわずかに単層ナノチューブが見つかった。このとき得られた煤の透過型電子顕微鏡による顕微鏡写真を図4に示す。

【0047】<実施例3>実施例2と同一電極を用い、同一放電電流で、陽極時間比を、 $Y_2O_3:Ni=4:6$ 、として、5分間交流アーク放電を行った。放電電圧は、電極が蒸発して短くなっていくために、33Vから31Vに低下した。

【0048】その結果、 $Y_2O_3$ 添加炭素電極は、2.18g、Ni添加炭素電極は、5.38g消費されていた。従って、 $Y_2O_3$ 添加炭素電極の平均蒸発速度は、0.44g/minであり、Ni添加炭素電極の平均蒸発速度は、1.08g/minである。

【0049】また、チャンバー壁に付着した煤は、崩れにくい煤質であり、その煤の回収量は、6.57g、煤回収率は、87%(損失率13%)であった。このとき得られた煤の透過型電子顕微鏡による顕微鏡写真を図5に示す。

【0050】実施例2と実施例3とを比較すると、陽極時間比を変えて、一方を長くすることにより(放電電流波形を調整することにより)、回収される煤における単層ナノチューブの純度を高くすることができることが分かる。

【0051】また、従来の直流アーク放電による方法を使用して、電極に添加する金属としてイットリウム( $Y_2O_3$ )のみを用いた場合には、単層カーボンナノチューブの直径は、本実施例によるものよりかなり太くなること、および、ニッケルを単独で使用した場合には、チャ

ンバー壁に付着した煤からは、単層カーボンナノチューブはほとんど見つからない(陰極電極の表面に付着する煤からは発見されている)ことを考慮すれば、本実施例では、チャンバー壁に付着する煤から、容易に、ニッケルに由来する単層カーボンナノチューブが見つかったことにより、イットリウムとニッケルの合金が触媒として作用しているものと推測される。

【0052】<実施例4>電極として、Ni(3.74mol%)及び $Y_2O_3$ (0.90mol%)を同時に添加した炭素電極を2本用いた。放電電流は、AC250A(52Hz)、陽極時間比=5:5、という条件で、交流アーク放電を5分30秒間行った。この間、放電電圧は、36Vから26Vへと時間とともに減少した。

【0053】結果、一方の電極は、7.00g、他方の電極は、6.15g消費されていた。つまり、一方の電極の平均蒸発速度は、1.26g/minであり、他方の電極の平均蒸発速度は、1.14g/minである。

【0054】また、煤の回収量は、8.84g、煤回収率は、67%(損失率33%)であり、回収した煤の質は、崩れやすいものであった。

【0055】<実施例5>実施例4と同一の電極を使用し、同一放電電流で、陽極時間比を、一方:他方=6:4、として3分30秒の交流放電を行った。放電電圧は、27-28Vであった。

【0056】その結果、一方の電極は、7.54g、他方の電極は、-1.93g(陰極堆積物の成長による増加)消費されていた。従って、一方の電極の平均蒸発速度は、2.15g/minであり、他方の電極の平均蒸発速度は、-0.55g/minである。

【0057】また、チャンバー煤の煤質は、崩れにくく、煤の回収量は、4.19g、煤回収率は、56%であった。なお、陰極堆積物の回収量は、1.93g、回収率は、26%であった。従って、損失率は、18%である。

【0058】なお、陰極堆積物は、電極の長さ方向には成長せず、電極の先端部を取り巻くように、外径20mmのラッパ形状となった。

【0059】実施例4と実施例5との比較からも、陽極時間比を変えて、一方を長くすることにより(放電電流波形を調整することにより)、回収される煤における単層ナノチューブの純度を高くすることができることが分かる。

【0060】<実施例6>実施例4と同一の電極を使用し、同一放電電流で、陽極時間比を、一方:他方=8:2、として2分30秒の交流放電を行った。放電電圧は、28Vであった。

【0061】その結果、一方の電極は、7.64g、他方の電極は、-3.74g(陰極堆積物の成長による増加)消費されていた。つまり、一方の電極の平均蒸発速度は、3.05g/minであり、他方の電極の平均蒸発速

度は、 $-1.50\text{g/min}$ である。

【0062】また、チャンバー煤は、崩れにくく、煤の回収量は、 $2.97\text{g}$ 、煤回収率は、 $39\%$ であった。なお、陰極堆積物の回収量は、 $3.74\text{g}$ 、回収率は、 $49\%$ であった。従って、損失率は、 $12\%$ である。また、陰極堆積物の形状は、外径 $17\text{mm}$ の円柱状であった。

【0063】<実施例7>電極として、Fe添加( $3.0\text{wt}\%$ )炭素電極と、Ni( $3.74\text{mol}\%$ )及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( $0.90\text{mol}\%$ )を添加した炭素電極とを用いた。放電電流は、 $\text{AC}250\text{A}$ ( $52\text{Hz}$ )、陽極時間比、 $\text{Fe}:\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3=6:4$ 、という条件で、交流アーク放電を6分間行った。この間、放電電圧は、 $30\text{V}$ から $24\text{V}$ へと時間とともに減少した。

【0064】結果、Fe添加電極は、 $5.21\text{g}$ 、Ni- $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加電極は、 $-0.35\text{g}$ (蒸発も発生するが陰極堆積物も成長)消費されていた。つまり、Fe添加電極の平均蒸発速度は、 $0.87\text{g/min}$ であり、Ni- $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加電極の平均蒸発速度は、 $-0.06\text{g/min}$ である。

【0065】また、チャンバー煤は、崩れにくく、煤の回収量は、 $4.12\text{g}$ 、煤回収率は、 $79\%$ であった。陰極の増加率が $6\%$ なので、本実施例における損失率は、 $15\%$ であった。

【0066】<実施例8>電極として、La添加炭素電極と、Ni添加炭素電極とを用いた。La添加炭素電極としては、東洋炭素株式会社製の $\text{La}_2\text{O}_3$ 添加電極(外径 $10\text{mm}$ 、長さ $75\text{mm}$ 、La元素換算で $9.3\text{wt}\%$ (IPC分析法による))を用いた。

【0067】放電電流は、 $\text{AC}250\text{A}$ ( $52\text{Hz}$ )、陽極時間比、 $\text{La}:\text{Ni}=4:6$ 、という条件で、交流アーク放電を6分間行った。放電電圧は、 $33-35\text{V}$ であった。

【0068】結果、La添加電極は、 $0.64\text{g}$ 、Ni添加電極は、 $5.83\text{g}$ 消費されていた。つまり、La添加電極の平均蒸発速度は、 $0.11\text{g/min}$ であり、Ni添加電極の平均蒸発速度は、 $0.97\text{g/min}$ である。

【0069】また、チャンバー煤の煤質は、やや崩れにくいもので、煤の回収量は、 $5.15\text{g}$ 、煤回収率は、 $80\%$ であった。本実施例における損失率は、 $20\%$ であった。

【0070】<実施例9>電極として、株式会社高純度化学研究所製のパイプ形状炭素電極( $5\text{N}$ 、外径 $10\text{mm}$ 、内径 $6\text{mm}$ 、長さ $75\text{mm}$ )の中空部に、次の粉末を詰め込んだものを使用した。即ち、いずれも株式会社高純度化学研究所製の、酸化イットリウム(純度 $99.9\%$ 、径 $2-3\text{ミクロン}$ )、純ニッケル(純度 $99.9\%$ 、シャープサイズ $100$ )、及び純カーボン(純度 $99.99\%$ 、 $10\text{ミクロン}$ )を、等重量で混合した粉末を、中空部に充填したパイプ形状炭素電極を用いた。なお、パイ

プ形状炭素電極の重さは、 $6.7-6.9\text{g}$ であって、上記粉末を充填したときには、 $9.6-9.9\text{g}$ になった。

【0071】放電電流は、 $\text{AC}180\text{A}$ ( $52\text{Hz}$ )、陽極時間比、一方：他方 $=6:4$ 、という条件で、交流アーク放電を12分30秒間行った。放電電圧は、 $21-23\text{V}$ であった。このときの、電流波形及び電圧波形を図6(a)及び(b)に、それぞれ示す。尚、図6(a)は、電流の変化を基準抵抗の両端に生じる電圧の変化として示す。

【0072】結果、一方の電極は、 $6.42\text{g}$ 、他方の電極は、 $-3.10\text{g}$ (陰極堆積物が成長)消費されていた。この結果、一方の電極の平均蒸発速度は、 $0.51\text{g/min}$ であり、他方の電極の平均蒸発速度は、 $-0.25\text{g/min}$ である。

【0073】また、チャンバー煤の煤質は、非常に崩れにくいもので、煤の回収量は、 $2.48\text{g}$ (陰極堆積物回収量 $3.10\text{g}$ )、煤回収率は、 $39\%$ (陰極堆積物回収率 $48\%$ )であった。本実施例における損失率は、 $13\%$ であった。なお、陰極堆積物は、先端を凹型とする外径 $15\text{mm}$ の深皿型であった。

【0074】<比較例>陽極として、Ni( $3.74\text{mol}\%$ )と $\text{Y}_2\text{O}_3$ ( $0.90\text{mol}\%$ )とを添加した炭素電極(直径 $10\text{mm}$ 、長さ $80\text{mm}$ )を、陰極として、株式会社高純度化学研究所製の $5\text{N}$ ( $99.999\%$ )の純粋炭素電極(直径 $10\text{mm}$ 、長さ $75\text{mm}$ )を用い、希ガスとしてHeを圧力 $500\text{Torr}$ 、流量 $500\text{ccm}$ で用い、放電電流 $\text{DC}150\text{A}$ 、放電電圧 $25-26\text{V}$ の条件で、5分30秒の間、直流アーク放電を行った。

【0075】その結果、陽極電極の消費量は、 $8.55\text{g}$ 、陰極電極体積量は、 $5.31\text{g}$ であり、陽極電極平均蒸発速度は、 $1.55\text{g/min}$ 、陰極電極平均堆積速度は、 $0.97\text{g/min}$ であった。そして、チャンバー壁からは、崩れにくい煤質の煤が得られたものの、煤の回収量は、 $2.42\text{g}$ であり、その回収率は、 $28\text{wt}\%$ であった。また、陰極には、パイプ形状(外径 $12\text{mm}$ 、内径 $3\text{mm}$ )の陰極堆積物が成長しており、陰極堆積物の回収量は、 $5.31\text{g}$ 、回収率は、 $62\text{wt}\%$ であった。

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、単層カーボンナノチューブの製造方法において、交流アーク放電を用いるようにしたことで、一方の電極から蒸発した炭素が、他方の電極に付着しても、次の瞬間には、極性が変わり、その電極から炭素の蒸発が発生し、それに伴って付着した炭素も蒸発するので、電極に堆積物が成長せず(あるいは、成長速度が抑制され)、単層カーボンナノチューブを含む煤を大量に得ることができる。

【0077】また、本発明によれば、単層カーボンナノチューブの製造方法において、交流アーク放電を用いるようにしたことで、電極に堆積物が成長せず(あるいは、

11

は、成長速度が抑制され)、安定した放電を継続できるので、長時間安定して単層カーボンナノチューブの製造が行える。

【0078】さらに、本発明によれば、複数の金属を炭素電極に添加して用い、これらの電極間で交流アーク放電を行うようにしたことで、高効率で単層カーボンナノチューブを生成することができる。

【0079】さらにまた、本発明によれば、放電電流波形(陽極電極比)を制御するようにしたことで効率よく単層カーボンナノチューブを生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用されるアーク放電装置の該略図である。

【図2】(a)は、従来の直流アーク放電による電極周辺の様子を示す図、(b)は、本発明による交流アーク放電による電極周辺の様子を示す図である。

【図3】本発明の第1の実施例により得られた煤の透過型電子顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図4】本発明の第2の実施例により得られた煤の透過

12

型電子顕微鏡による顕微鏡写真である。

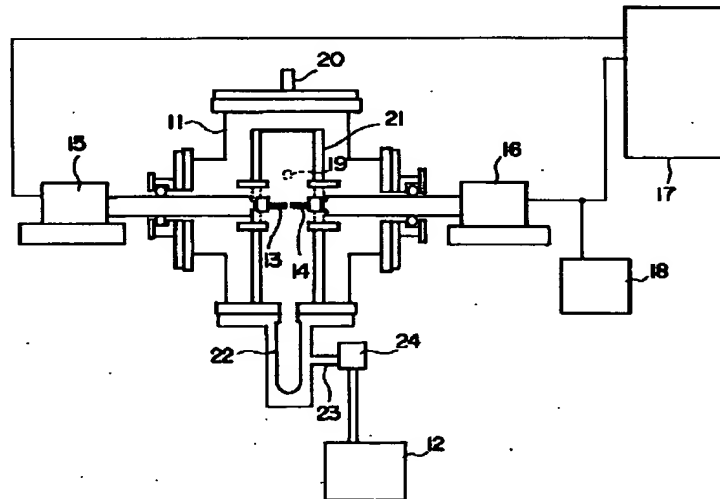
【図5】本発明の第3の実施例により得られた煤の透過型電子顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図6】本発明の第9の実施例における交流アーク放電の(a)放電電流波形を示す図、及び(b)放電電圧波形を示す図である。

【符号の説明】

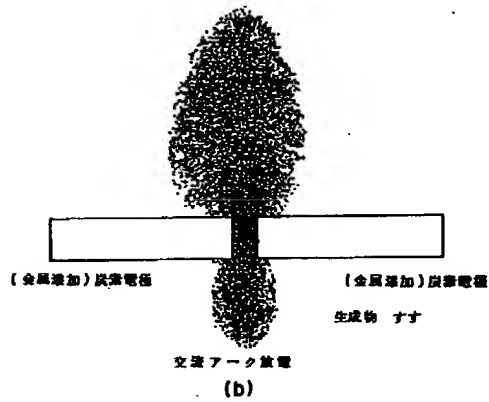
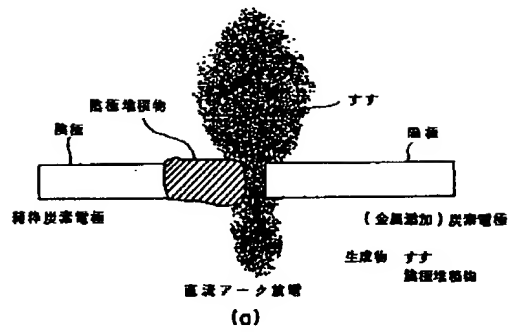
- |       |             |
|-------|-------------|
| 11    | 真空容器        |
| 12    | ロータリーポンプ    |
| 13、14 | 金属添加炭素電極    |
| 15、16 | 位置制御装置      |
| 17    | 放電電源装置      |
| 18    | デジタルオシロスコープ |
| 19    | ガス導入口       |
| 20    | 覗き窓         |
| 21    | 冷却管         |
| 22    | 煤回収用フィルター   |
| 23    | 排気口         |
| 24    | 真空バルブ       |

【図1】

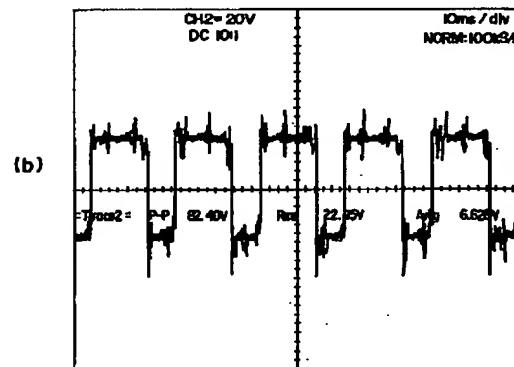
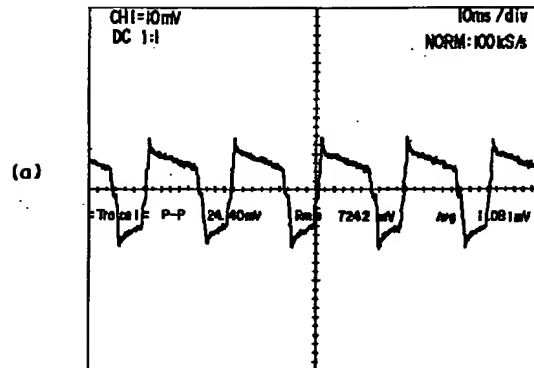




【図2】

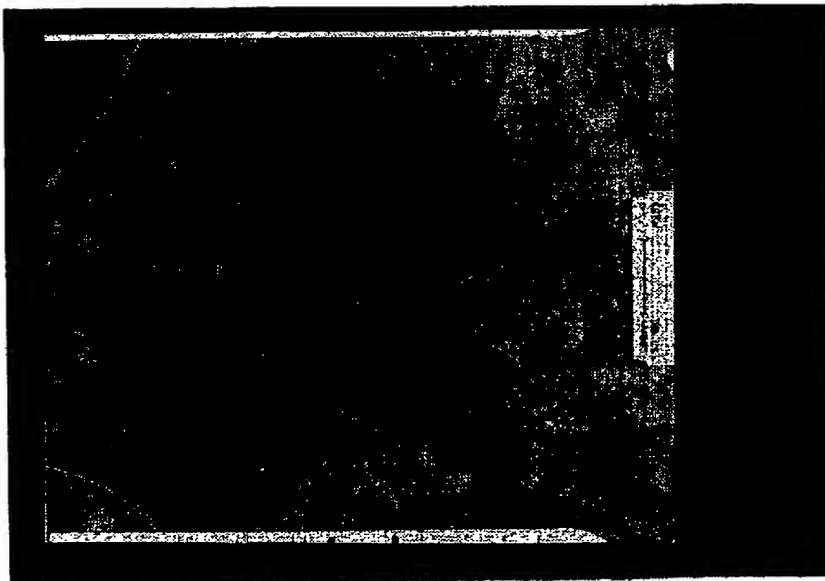


【図6】



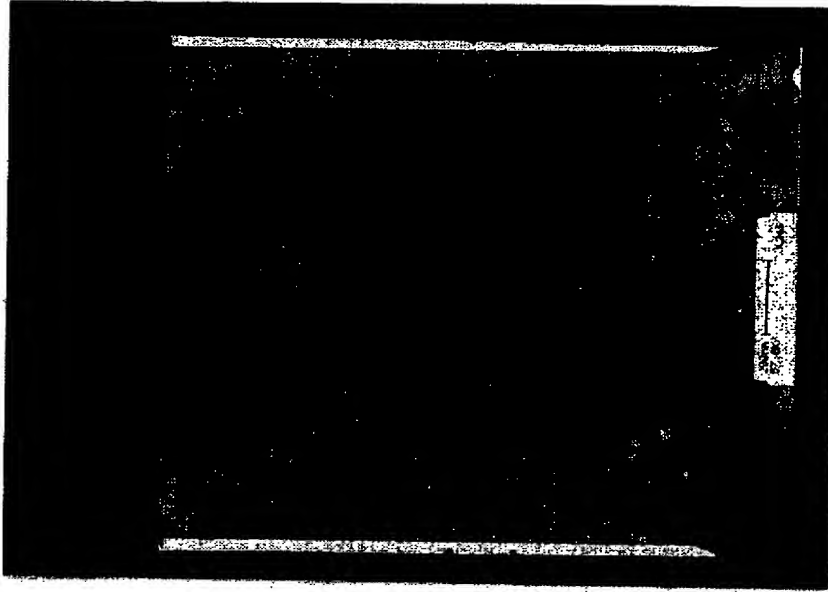
【図5】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真

